

=> s jp08143661/pn

L1 1 JP08143661/PN

=> d ab

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN

AB JP 08143661 A UPAB: 19991207

An aromatic polyamide copolymer with an inherent viscosity of 0.1-4.0 dl/g, comprising 5-100 mol % of unit(s) of formula (1) and 0-95 mol % of unit(s) of formula (2). In the formulae Ar = divalent aromatic; R, R1 = H, 1-4C alkyl, but R and R1 are not -H at the same time; R2 = 1-3 C alkylene which may contain -F; and q = 1, 2;

Also claimed are (A) a compsn. contg. aromatic polyamide of formula (3) and alcohol(s); (B) prepn. of the aromatic polyamide comprising reacting aromatic diamine(s) having terminal aminoaryl of which alkyl is substd. at the ortho-site, and dicarboxylic acid having phenolic OH gp(s), in the presence of phosphite(s) and pyridine; and (C) a membrane contg. the compsn.. In (3) R = divalent organic gp.; R11, R12 = methyl, ethyl or isopropyl; m+n = 1; m = 0-0.1; and 1=10-10000.

ADVANTAGE - The aromatic polyamide with improved thermal resistance and processing properties, is investigated.

Dwg.0/0

特開平8-143661

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> 識別記号 F I  
 C08G 69/32 NST  
 C08K 5/01  
 5/02 K K U  
 5/06  
 5/07

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-23201	(71) 出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月10日	(72) 発明者	樽石 智宏 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-227069	(74) 代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)
(32) 優先日	平6(1994)9月21日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

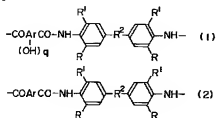
(54) 【発明の名称】 芳香族ポリアミド共重合体、その製造方法、それを含有する組成物、およびその組成物からなる被膜

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、加工性に優れた反応性芳香族ポリアミド共重合体の提供。

【構成】 末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物からなる一般式(1)で示される繰り返し構造単位5~100モル%と、末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミンからなる一般式(2)で示される繰り返し構造単位0~95モル%とが、不規則に結合してなる固有粘度が0.1~4.0 dl/gである反応性芳香族ポリアミド共重合体。

【化1】



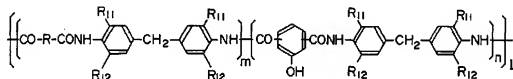
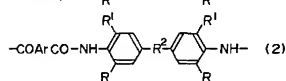
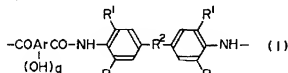
から4までのアルキル基、ただし同時にHである事は無い、R<sup>2</sup> : 炭素数1から3のアルキレン基、ただしフッ素原子で置換されても良い、q : 1または2)

(Ar : 2価の芳香族基、R, R<sup>1</sup> : Hまたは炭素数1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物からなる下記一般式(1)で示される繰り返し構造単位5～100モル%と、末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミンからなる下記一般式(2)で示される繰り返し構造単位0～95モル%とが、不規則に結合してなる固着粘度が0.1～4.0 d l / gである芳香族ポリアミド共重合体。

## 【化1】



## (3)

(ただし、上記一般式(3)中、Rは二価の有機基を示し、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>はメチル基、エチル基、イソプロピル基からなるグループから選択される基を示し、mとnとはm+n=1、0≤m≤0.1、という関係を満たし、1は1.0≤1≤10.0という関係を満たす。)

【請求項4】 前記アルコール系溶媒を主成分とする溶媒100重量%に対して、前記一般式(3)で示される芳香族ポリアミドが1～60重量%の割合で含有されていることを特徴とする請求項3記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項5】 前記アルコール系溶媒の主成分であるアルコールが、炭素数1～5までの直鎖アルコールであることを特徴とする請求項4記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項6】 前記アルコール系溶媒の主成分であるアルコールが、分子鎖中にエーテル結合を含む直鎖アルコールであることを特徴とする請求項4記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項7】 前記一般式(3)で示されるポリアミドと、

アルコール系溶媒と、  
アミド系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、ハロゲ

(ただし、上記一般式中、Arは2価の芳香族基を示し、R、R<sup>1</sup>は、Hまたは炭素数1から4までのアルキル基、ただし同時にHである事はない、を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1から3のアルキレン基、ただしフッ素原子で置換されても良い、を示し、qは1または2を示す)

【請求項2】 上記一般式(1)におけるqが1、そしてR<sup>1</sup>がメチレン基であり、かつ一般式(2)におけるR<sup>1</sup>がメチレン基であることを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリアミド共重合体。

10 【請求項3】 下記一般式(3)で示される芳香族ポリアミドと、アルコール系溶媒を主成分とする溶媒とから構成されることを特徴とする芳香族ポリアミド組成物。

## 【化2】

ン系溶媒、ニトロ系溶媒、ニトリル系溶媒、アミン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、および脂肪族系溶媒からなるグループから選択される少なくとも1種類以上の溶媒とからなることを特徴とする請求項3から請求項6までのいずれか1項に記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項8】 前記アミド系溶媒が、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルセアミド、N-メチル-2-ピロリドン、およびN、N'-ジメチルイミダゾリジノンからなるグループから選択される少なくとも1種類以上のアミド化合物を含有することを特徴とする請求項7記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項9】 前記エステル系溶媒が、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、およびイソ酪酸イソブチルからなるグループから選択される少なくとも1種類以上のエステル化合物を含有することを特徴とする請求項7記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項10】 前記ケトン系溶媒が、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、およびシクロヘキサンからなるグループから選択される少なくとも1種類以上のケトン化合物を含有することを特徴とする請求項7記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項11】 前記ハロゲン系溶媒が、クロロホル

ム、ジクロロメタン、1、1、2、2、-テトラクロロエタン、およびクロロベンゼンからなるグループから選択される少なくとも1種類以上のハロゲン化合物を含有することを特徴とする請求項7記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項 12】 前記ニトロ系溶媒が、ニトロベンゼン、ニトロエタン、および *o*-ニトロアニソールからなるグループから選択される少なくとも 1 種類以上のニトロ化合物を含有することを特徴とする請求項 7 記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項 13】 前記ニトリル系溶媒が、アセトニトリル、プロピオニトリル、およびベンゾニトリルからなるグループから選択される少なくとも 1 種類以上のニトリル化合物を含有することを特徴とする請求項 7 記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項14】 前記エーテル系溶媒が、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、およびジオキサンからなるグループから選択される少なくとも1種類以上のエーテル化合物を含有することを特徴とする請求項7記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項15】 前記芳香族系溶媒が、ベンゼン、トルエン、キシレン、およびテトラリンからなるグループから選択される少なくとも1種類以上の芳香族化合物を含有することを特徴とする請求項7記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項16】 前記ケトン系溶媒が、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、およびデカリンからなるグループから選択される少なくとも1種類以上のケトン化合物を含有することを特徴とする請求項7記載の芳香族ポリアミド組成物。

【請求項17】 末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物と、フェノール性水酸基を有するジカルボン酸とを、亜硫酸エステルとピリジン誘導体との存在下で重縮合させることを特徴とする芳香族ポリアミド共重合体の製造方法。

【請求項18】 請求項3から16までのいずれか1項に記載の組成物を含有してなることを特徴とする被膜。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱性、加工性に優れた芳香族ポリアミド共重合体に関する。

[0 0 0 2]

【従来の技術】芳香族ポリアミドは、耐熱性、成膜性、靱性等において優れた特性を有するため、機能性エンジニアリングプラスチックとして広く使用されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、芳香族ポリアミド樹脂は溶媒溶解性が著しく低いため、圧縮成形、押出し成形、又は射出成形などの高温溶融成形法に

より加工しなければならなかった。溶融成形は高温で行わなければならないため、成形が容易でないばかりでなく、成形形状にも制限がある。このため、芳香族ポリアミドは有用な特性を有するのに、それを充分発揮し得ない。

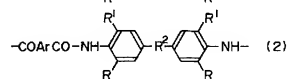
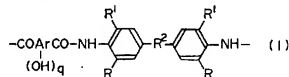
【0004】また、芳香族ポリアミド樹脂は、アミド系溶媒に溶解するような高分子構造をもたせることも可能である。しかしながら、アミド系溶媒は、一般に高沸点であるため、加工時、特に膜性材料における脱溶媒が容易でないばかりでなく、毒性が高く、作業上好ましくない問題を有している。また、その他の溶媒への溶解性は一般に著しく悪く、その溶解性を改善することは困難であった。さらに、有機系化合物表面上にアミド系溶媒に溶解した従来の芳香族ポリアミド樹脂を使用して該樹脂からなる被膜を形成する場合、溶解性が高いアミド系溶媒が該表面を被覆させる問題も生じていた。

10005

【課題を解決するための手段】本発明者は、種々の芳香族ポリアミド樹脂について検討したところ、末端アミノアルキル基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物からなる下記一般式（１）で示される繰り返し構造単位を有するモノマーを５～１００モル％と、末端アミノアルキル基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミンからなる下記一般式（２）で示される繰り返し構造単位を有する０～９５モル％とが、不規則に結合してなる、固有感度が０．１～４．０ｄｌ／ｇの芳香族ポリアミド共重合体が、優れた加工性、耐熱性を有するところを見いだした。

【0006】

【化.3】

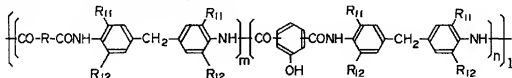


【0007】ただし、上記一般式中Arは2価の芳香族基を示し、R、R'はH、または炭素数1から4までのアルキル基、ただし同時にHである事は無い、を示し、R''は炭素数1から3のアルキレン基、ただしフッ素原子で置換されても良い、を示し、qは1または2を示す。）

【0008】上記分子構造を有する芳香族ポリアミド共重合体は、上記一般式（１）、（２）における $R$ 、 $R^1$ の少なくとも一個が炭素数が１から４までのアルキル基なので、工業的に使用される汎用溶剤に可溶となる。さ

らに、分子構造中にフェノール性水酸基を備えているため、反応性に富んでいる。このため、他の樹脂とのブレンド、アロイ化、さらには分子複合化を容易に行える。つまり、本発明の芳香族ポリアミド共重合体は、従来の芳香族ポリアミド樹脂の応用範囲を越えた有用性に満たした樹脂である。

【0009】さらに、ポリアミド樹脂合成に使用されるジカルボン酸とジアミンとの分子構造を選択することに



(3)

【0011】(ただし、上記一般式(3)中、Rは二価の有機基を示し、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>はメチル基、エチル基、イソプロピル基からなるグループから選択される基を示し、mとnとはm+n=1、0≤m≤0.1、という関係を満たし、1は10≤1≤10、000という関係を満たす。)

上記一般式(3)で示される芳香族ポリアミド樹脂は、アルコール系溶媒に対する溶解性が著しく良好である。

【0012】また、本発明は、加工性に優れた芳香族ポリアミド組成物を提供するものである。具体的には、上記一般式(3)で示される芳香族ポリアミドと、アルコール系溶媒を主成分とする溶媒とから構成されることを特徴とする芳香族ポリアミド組成物を提供する。

【0013】上記アルコール系溶媒とは、水酸基を少なくとも1個以上有する有機化合物であり、0℃~200℃の範囲で液体状態であるアルコールを含有する溶媒をいう。このアルコール系溶媒は、その構造中にカルボニル基、エーテル結合、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アミド結合、およびエステル結合を含むこともできる。このようなアルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、1-ペンタノール、2-メンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、シクロヘキサノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、m-クレゾール、2-ペンテン-1-オール、cis-2-ブテン-1-オール、プロパルギルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソ

ルブ、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール等を例示できる。

【0010】

【化4】

【0014】これらアルコールの中でも、一般式(3)で示される芳香族ポリアミド樹脂の溶解性に着目すると、特に、炭素数1~5のアルコール溶媒が好ましい。

さらに、炭素数1~5のアルコールの中でも、直鎖状のアルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が好ましい。これらのアルコールは低沸点であるため、低沸点系の芳香族ポリアミド組成物を形成できる。また、一般式(3)で示される芳香族ポリアミド樹脂は、炭素鎖中にエーテル結合を有する直鎖状のアルコール溶媒に対して優れた溶解性を示す。そのようなアルコールとしては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等を例示できる。

【0015】上記アルコール系溶媒の他に、アミド系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、ハロゲン系溶媒、ニトロ系溶媒、ニトリル系溶媒、アミン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、または脂肪族系溶媒に対しても優れた溶解性を有している。また、これら溶媒を混合して使用することも可能である。

【0016】上記アミド系溶媒とは構造中にアミド結合を1個以上有し、0℃~200℃の範囲で液体状態であるアミド化合物を含有する溶媒であり、かつ上記アルコール系溶媒に属さない溶媒をいう。このアミド化合物は、その構造中に、カルボニル基、エーテル結合、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、エステル結合を有することもできる。具体的には、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオアミド、1,1,3,3-テトラメチル尿素、2-ピリリドン、N-メチル-2-ピリリドン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン等を例示できる。その中でも、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-

メチル-2-ピロリドン、またはN、N'-ジメチルイミダゾリジノンが安価であるため、特に好ましい。

【0017】上記エステル系溶媒とは構造中にエステル結合を1個以上有し、0℃～200℃の範囲で液体状態であるエステル化合物を含有する溶媒であり、かつ上記アルコール系溶媒およびアミド系溶媒に属さない溶媒をいう。このエステル系化合物は、その構造中に、カルボニル基、エーテル結合、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基を有することもできる。具体的には、脂肪酸メチル、脂肪酸エチル、脂肪酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、エチレングリコール二酢酸、酢酸ベンジル、グリセリン酸エチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸エチル、ステアリン酸ブチル等を例示することができる。その中でも、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、又はイソ酪酸イソブチルが安価であるため、特に好ましい。

【0018】上記ケトン系溶媒とは構造中にカルボキシル基を1個以上有し、0℃～200℃の範囲で液体状態であるエステル化合物を含有する溶媒であり、かつ上記アルコール系溶媒、アミド系溶媒、およびエステル系溶媒に属さない溶媒をいう。このエステル系化合物は、その構造中に、カルボニル基、エーテル結合、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、エステル基を有することもできる。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、およびシクロヘキサノン等を例示することができる。その中でも、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、又はシクロヘキサノンが安価であるため、特に好ましい。

【0019】上記ハロゲン系溶媒とは構造中にハロゲン原子を1個以上有し、0℃～200℃の範囲で液体状態であるハロゲン化合物を含有する溶媒であり、かつ上記アルコール系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、およびケトン系溶媒に属さない溶媒をいう。このハロゲン系化合物は、その構造中に、エーテル結合、シアノ基、ニトロ基、アミノ基を有することもできる。具体的には、フルオロベンゼン、o-フルオロトルエン、m-フルオロトルエン、p-フルオロトルエン、ヘキサフルオロベンゼン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロジフルオロエタン、1,2-ジプロモテトラフルオロエタン、クロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、2-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、3-クロロプロパ

ン、1,1-ジクロロエチレン、cis-1,2-ジクロロエチレン、trans-1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、プロモベンゼン、プロモホルム、1,2-ジプロモエタン、1,1,2,2-テトラプロモエタン、2-ヨードプロパン等を例示することができる。その中でも、クロロホルム、ジクロロメタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、又はクロロベンゼンが安価であるため、特に好ましい。

10 【0020】上記ニトロ系溶媒とは構造中にニトロ基を1個以上有し、0℃～200℃の範囲で液体状態であるニトロ化合物を含有する溶媒であり、かつ上記アルコール系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、およびハロゲン系溶媒に属さない溶媒をいう。このニトロ系化合物は、その構造中に、エーテル結合、シアノ基、アミノ基を有することもできる。具体的には、ニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、ニトロベンゼン、およびo-ニトロアニソール等を例示することができる。その中でも、ニトロベンゼン、ニトロエタン、またはo-ニトロアニソールが安価であるため、特に好ましい。

【0021】上記ニトリル系溶媒とは構造中にニトリル基を1個以上有し、0℃～200℃の範囲で液体状態であるニトリル化合物を含有する溶媒であり、かつ上記アルコール系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、およびハロゲン系溶媒に属さない溶媒をいう。このニトリル系化合物は、その構造中に、エーテル結合、アミノ基を有することもできる。具体的には、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、α-トリニトリル、およびベンゾニトリル等を例示することができる。その中でも、アセトニトリル、プロピオニトリル、またはベンゾニトリルが安価であるため、特に好ましい。

【0022】上記アミン系溶媒とは構造中にアミノ基を1個以上有し、0℃～200℃の範囲で液体状態である有機化合物を含有する溶媒であり、かつ上記アルコール系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、ハロゲン系溶媒、ニトロ系溶媒、ニトリル系溶媒に属さない溶媒をいう。このアミン系化合物は、その構造中に、エーテル結合を有することもできる。具体的には、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、m-トリイジン、エチレンジアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ピロール、ピペリジン、トリエチルアミン、ピリジン、およびキノリン等を例示することができる。その中でも、トリエチルアミン、ピペリジン、またはピリジンが安価であるため、特に好ましい。

【0023】上記エーテル系溶媒とは構造中にエーテル

【0031】以下、本発明の芳香族ポリアミド共重合体の製造方法についてより詳しく説明する。本発明の製造方法で使用される、末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物としては、例えば、2, 2'-ビス-(4-アミノ

【００２６】本発明の芳香族ポリアミド組成物は、上記溶剤の他に、必要に応じて、種々の添加剤を含有させることができる。例えば、帯電防止又は帯電性を付与するためには、導電性無機物を添加させることが好ましい。無機繊維または有機繊維を添加することにより樹脂を強化することができる。さらに、臭素や塩素を含む難燃化剤を添加することにより、難燃性を付与することにより、無機化合物または有機化合物を添加することにより、

10

20

30

40

50

フェニル)ープロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-アミノフェニル)ープロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)ープロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジイソプロピル-4-アミノフェニル)ープロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ー1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)ー1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、および2, 2'-ビス(3, 5-ジイソプロピル-4-アミノフェニル)ー1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等挙げることができる。特に、上記一般式(1)におけるqが1、そしてR<sup>1</sup>がメチレン基であり、かつ一般式(2)におけるR<sup>1</sup>がメチレン基である、芳香族ポリアミド共重合体を得るには、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-イソプロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-イソプロピルフェニル)メタン、およびビス(4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル)メタン等の芳香族ジアミン化合物を使用することが好ましい。本発明の芳香族ポリアミド共重合体の製造方法において使用される芳香族ジアミン化合物を以上のとおり例示したが、これらに限定されるものではない。また、これら芳香族ジアミン類は単独で使用することもできるし、複数種類を混合して併用

【0032】上記フェノール性水酸基を有するジカルボン酸は、芳香族基にカルボキシル基とフェノール性水酸基を持つ化合物であればどのような化合物でも良く、特に限定されるものではない。その具体例としては、例えば、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、2, 3-ジヒドロキシテレフタル酸、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸、およびその誘導体を例示することができるが、これらに限定されるものではない。これら芳香族ジカルボン酸は単独で使用することもできるし、複数種類を混合して併用することもできる。

【0033】本発明の製造方法では、上記フェノール性水酸基を有するジカルボン酸の他に、必要に応じて、フェノール性水酸基を有しないジカルボン酸を添加することもできる。その添加可能なジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-メチレン二安息香酸、4, 4'-メチレン二安息香酸、4, 4'-オキシ二安

息香酸、4, 4'-チオ二安息香酸、3, 3'-カルボニル二安息香酸、4, 4'-カルボニル二安息香酸、4, 4'-スルホニル二安息香酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、エチレンジアミンビスフタルイミド-4, 4'-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸およびその誘導体を例示することができる。しかしながら、これらに限定されるものではない。上記フェノール性水酸基を有しないジカルボン酸を添加する場合、フェノール性水酸基を持つ芳香族ジカルボン酸を、全カルボン酸に対して5モル%以上含有させることが好ましい。5モル%より少ないと、芳香族ポリアミド共重合体があるフェノール性水酸基が少ないため、芳香族ポリアミド共重合体の反応性が充分でなくなるので好ましくない。

【0034】上記亜リン酸エステルとしては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリオートリル、亜リン酸ジオートリル、亜リン酸トリm-ートリル、亜リン酸ジm-ートリル、亜リン酸トリp-ートリル、亜リン酸ジp-ートリル、亜リン酸ジorthoクロフエニル、亜リン酸トリp-クロフエニル、亜リン酸ジp-クロフエニル等あげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0035】上記亜リン酸エステルと共に使用するビリジン誘導体としては、ビリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2, 4-ルチジン、2, 6-ルチジン、3, 5-ルチジン等を例示することができる。

【0036】本発明の製造方法において使用される縮合剤は、上記亜リン酸エステルとビリジン誘導体とであるが、ビリジン誘導体は有機溶媒に添加して混合溶媒として用いられるのが一般的である。上記有機溶媒としては、亜リン酸エステルと実質的に反応せず、かつ上記芳香族ジアミン化合物と上記ジカルボン酸とを良好に溶解させる性質を有する他、反応生成物である芳香族ポリアミド共重合体に対する良溶媒であることが望ましい。このような有機溶媒として代表的なものは、N-メチルピロリドンやジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒である。特に、ビリジン誘導体とN-メチル-2-ピロリドンとからなる混合溶媒が好ましい。通常、混合溶媒100重量%に対して、ビリジン誘導体を5〜30重量%の割合で添加した混合溶媒が使用される。

【0037】重合度の大きい芳香族ポリアミド共重合体を得るには、上記亜リン酸エステルとビリジン誘導体との他に、塩化リチウム、塩化カルシウムによって代表される無機塩類を添加することが好ましい。

【0038】以下、本発明の芳香族ポリアミド共重合体の製造方法をより具体的に説明する。まず、ビリジン誘導体を含む有機溶媒からなる混合溶媒中に亜リン酸エステルを添加し、その後フェノール性水酸基をもつジカルボン酸類と、該ジカルボン酸類100モル%に対して5

0~200モル%の芳香族ジアミン類を添加し、ついで窒素等の不活性雰囲気下で加熱撹拌することにより芳香族ポリアミド共重合体を含有する混合物を容易に得ることができる。反応終了後、反応混合物をメタノールおよびヘキサン等の非溶媒中に投じて生成物を分離した後、再沈澱法により精製を行って副生成物や無機塩類等を除去することにより、本発明の芳香族ポリアミド共重合体を得ることができる。

【0039】上記製造方法において縮合剤である亜リン酸エステルの添加量は、通常、カルボキシル基に対して等モル量以上であるが、30倍モル量以上の使用は経済的に得策ではない。ビリジン誘導体の量は、カルボキシル基に対して等モル量以上であることが必要であるが、実際には反応溶媒としての役割を兼ねて、大過剰使用されることが多い。上記ビリジン誘導体と有機溶媒とからなる混合溶媒の使用量は、理論上得られる芳香族ポリアミド共重合体100重量%に対して、5~30重量%となるような範囲が好ましい。反応温度は、通常の場合、60~180℃の範囲が好ましい。反応時間は反応温度により大きく影響されるが、いかなる場合にも最高の重合度を意味する最高粘度が得られるまで反応系を撹拌するのが好ましく、一般には数分から20時間である。上記好ましい反応条件下で、フェノール性水酸基をもつジカルボン酸類と、芳香族ジアミン類とを等モル量使用すると、2~100程度という最も好ましい平均重合度を有する芳香族ポリアミド共重合体を得ることができる。

【0040】上記好ましい平均重合度を有する芳香族ポリアミド共重合体の固有粘度値(30℃における0.5g/dlのN,N-ジメチルアセトアミド溶液で測定)は、0.1~4.0dl/gの範囲にある。一般に、好ましい平均重合度を有するか否かは、固有粘度値を参照することにより判断する。固有粘度値が0.1dl/gより小さいと、成膜性や芳香族ポリアミド樹脂としての性質出現が不十分であるため、好ましくない。逆に、固有粘度値が4.0dl/gより大きいと、重合度が高すぎ、溶剤溶解性が悪くなり、かつ成型加工性が悪くなるため、取扱い難くなるという問題が発生する。

【0041】芳香族ポリアミド共重合体の重合度を調整する簡便な方法としては、芳香族ジアミン類と芳香族ジカルボン酸類とのどちらか一方を過剰に使用する方法を

【0042】

【実施例】以下、実施例を参照して本発明の芳香族ポリアミド共重合体、その製造方法、それを含有する組成物、およびその組成物からなる被膜をより詳細に述べるが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0043】(実施例1) 100ml三口丸底フラスコに、5-ヒドロキシイソフタル酸1.821g(10ミリモル)、3,3',5,5'-テトラエチルメチレンビスアニリン3.105g(10ミリモル)、塩化カル

シウム0.750g、塩化リチウム0.250g、N,N-ジメチルアセトアミド20ml、ビリジン3ml、亜リン酸トリフェニル6.205g(20ミリモル)をそれぞれ加え、乾燥窒素気流下、100℃、3時間重縮合させた。これを室温まで放冷し、40mlのN,N-ジメチルアセトアミドで希釈した後、800mlのメタノール析出浴中に撹拌しながら注ぎ入れ、本実施例の芳香族ポリアミド粉体を得た。この粗製ポリマーを常法により精製し、本実施例の芳香族ポリアミド共重合体を得た。収量は4.47g(収率98%)、そして固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.45dl/g(30℃、N,N-ジメチルアセトアミド中、オストワルド型粘度計にて測定)であった。なお、使用したカルボン酸は、5-ヒドロキシイソフタル酸のみであるため、全カルボン酸に対するフェノール性水酸基をもつ芳香族ジカルボン酸の割合は、100%である。また、得られた芳香族ポリアミド共重合体の構造を調べたところ、上記一般式(1)で示される構造単位からなるモノマーが約50モル%と、一般式(2)で示される構造単位からなるモノマーが約50モル%とから構成されていた。

【0044】(実施例2) 100ml三口丸底フラスコ中に5-ヒドロキシイソフタル酸0.364g(2ミリモル)、イソフタル酸1.329g(8ミリモル)、3,3',5,5'-テトラエチルメチレンビスアニリン3.105g(10ミリモル)、塩化リチウム0.750g、塩化リチウム0.250g、N,N-ジメチルアセトアミド20ml、ビリジン3ml、および亜リン酸トリフェニル6.205g(20ミリモル)を加え、乾燥窒素気流下、100℃、3時間重縮合させた。これを室温まで放冷し、40mlのN,N-ジメチルアセトアミドで希釈した後、800mlのメタノール析出浴中に撹拌しながら注ぎ入れ、本実施例の芳香族ポリアミド粉体を得た。この粗製ポリマーを常法により精製した。収量は4.39g(収率99%)、そして固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.41dl/g(30℃、N,N-ジメチルアセトアミド中、オストワルド型粘度計にて測定)であった。なお、使用したカルボン酸は、5-ヒドロキシイソフタル酸2ミリモルとイソフタル酸8ミリモルとであるため、全カルボン酸に対するフェノール性水酸基をもつ芳香族ジカルボン酸の割合は、20%である。また、得られた芳香族ポリアミド共重合体の構造を調べたところ、上記一般式(1)で示される構造単位からなるモノマーが約20モル%と、一般式(2)で示される構造単位からなるモノマーが約80モル%とから構成されていた。

【0045】(実施例3) 実施例1で使用した3,3',5,5'-テトラエチルメチレンビスアニリン3.105g(10ミリモル)を3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチルメチレンビスアニリン2.905g(10ミリモル)に変更した以外は同様に合成した。収

量は4.11g(収率99%)、そして固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.46dl/g(30℃、N,N-ジメチルアセトアミド中、オストワルド型粘度計にて測定)であった。なお、使用したカルボン酸は、5-ヒドロキシイソフタル酸のみであるため、全カルボン酸に対するフェノール性水酸基をもつ芳香族ジカルボン酸の割合は、100%である。また、得られた芳香族ポリアミド共重合体の構造を調べたところ、上記一般式(1)で示される構造単位からなるモノマーが約100モル%と、一般式(2)で示される構造単位からなるモノマーが約0モル%とから構成されていた。

【0046】(実施例4)実施例2の3, 3', 5, 5'-テトラエチルメチレンビスアニリン3.105g(10ミリモル)を3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルメチレンビスアニリン2.905g(10ミリモル)に変更した以外は同様に合成した。収量は4.23g(収率93%)、固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.41dl/g(30℃、N,N-ジメチルアセトアミド中、オストワルド型粘度計にて測定)であった。なお、使用したカルボン酸は、5-ヒドロキシイソフタル酸2ミリモルとイソフタル酸8ミリモルとであるため、全カルボン酸に対するフェノール性水酸基をもつ芳香族ジカルボン酸の割合は、20%である。また、得られた芳香族ポリアミド共重合体の構造を調べたところ、上記一般式(1)で示される構造単位からなるモノマーが約20モル%と、一般式(2)で示される構造単位からなるモノマーが約80モル%とから構成されていた。

【0047】(実施例5)実施例1の5-ヒドロキシイソフタル酸1.821g(10ミリモル)を4-ヒドロキシイソフタル酸1.821g(10ミリモル)に変更した以外は同様に合成した。収量は4.43g(収率97%)、そして固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.45dl/g(30℃、N,N-ジメチルアセトアミド中、オストワルド型粘度計にて測定)であった。なお、使用したカルボン酸は、5-ヒドロキシイソフタル酸のみであるため、全カルボン酸に対するフェノール性水酸基をもつ芳香族ジカルボン酸の割合は、100%である。また、得られた芳香族ポリアミド共重合体の構造を調べたところ、上記一般式(1)で示される構造単位からなるモノマーが約100モル%と、一般式(2)で示される構造単位からなるモノマーが約0モル%とから構成されていた。

【0048】(実施例6)実施例1の5-ヒドロキシイソフタル酸1.821g(10ミリモル)を2-ヒドロキシテフタル酸1.821g(10ミリモル)に変更した以外は同様に合成した。収量は4.40g(収率96%)、そして固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.39dl/g(30℃、N,N-ジメチルアセトアミド中、オストワルド型粘度計にて測定)であった。なお、使用したカルボン酸は、5-ヒドロキシイソフタル酸のみであるため、全カルボン酸に対するフェノール性水酸基をもつ芳香族ジ

カルボン酸の割合は、100%である。また、得られた芳香族ポリアミド共重合体の構造を調べたところ、上記一般式(1)で示される構造単位からなるモノマーが約100モル%と、一般式(2)で示される構造単位からなるモノマーが約0%とから構成されていた。

【0049】(実施例7)実施例1で使用した塩化カルシウム0.750g、および塩化リチウム0.250gを使用しない以外は同様に合成した。収量は4.11g(収率99%)、そして固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.15dl/g(30℃、N,N-ジメチルアセトアミド中、オストワルド型粘度計にて測定)であった。なお、使用したカルボン酸は、5-ヒドロキシイソフタル酸のみであるため、全カルボン酸に対するフェノール性水酸基をもつ芳香族ジカルボン酸の割合は、100%である。また、得られた芳香族ポリアミド共重合体の構造を調べたところ、上記一般式(1)で示される構造単位からなるモノマーが100モル%と、一般式(2)で示される構造単位からなるモノマーが0モル%とから構成されていた。

【0050】(比較例1)実施例1の3, 4'-オキシジアニリン2.003g(10ミリモル)に変更した以外は同様に合成した。収量3.29g(収率95%)、固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.46dl/g(30℃、N,N-ジメチルアセトアミド中、オストワルド型粘度計にて測定)であった。なお、使用したカルボン酸は、5-ヒドロキシイソフタル酸のみであるため、全カルボン酸に対するフェノール性水酸基をもつ芳香族ジカルボン酸の割合は、100%である。また、得られた芳香族ポリアミド共重合体の構造を調べたところ、上記一般式(1)で示される構造単位からなるモノマーが100モル%と、一般式(2)で示される構造単位からなるモノマーが0モル%とから構成されていた。

【0051】(比較例2)実施例2で使用した5-ヒドロキシイソフタル酸を添加しない以外は同様に合成した。収量は4.39g(収率99%)、そして固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.14dl/g(30℃、N,N-ジメチルアセトアミド中、オストワルド型粘度計にて測定)であった。なお、使用したカルボン酸は、イソフタル酸のみであるため、全カルボン酸に対するフェノール性水酸基をもつ芳香族ジカルボン酸の割合は、0%である。また、得られた芳香族ポリアミド共重合体の構造を調べたところ、上記一般式(1)で示される構造単位からなるモノマーが0モル%であり、一般式(2)で示される構造単位からなるモノマー100モル%で構成されていた。

【0052】実施例1から7、および比較例1および2で得られた芳香族ポリアミド共重合体をN-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、1, 4-ジオキサランに添加し、溶解するかどうかを観察した。溶剤溶解性試験の結果を表1に示す。ただし、表1中、

○は可溶を、△は一部可溶を、そして×は不溶を意味するものとする。

【0053】

【表1】

芳香族ポリアミド共重合体の溶解性試験結果

	NMP	THF	シクロヘキサノン	1,4-ジオキサン
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○
実施例11	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	○
比較例1	○	×	×	×
比較例2	○	×	×	×

【0054】（実施例8）メカニカルスターラー、玉入り冷却器、塩化カルシウム管、および窒素導入管を取り付けた200mlの三口丸底フラスコに、5-ヒドロキシイソフタル酸3.642g（20ミリモル）、3、3'、5、5'-テトラエチル-4、4'-ジアミノジフェニルメタン6.209g（20ミリモル）、塩化カルシウム2.02g、塩化リチウム0.66g、N-メチル-2-ピロリドン120ml、ピリジン6ml、亜硝酸トリフェニル12.41g（40ミリモル）を入れ、窒素雰囲気下120℃で4時間攪拌した。攪拌後、室温まで冷却した反応溶液をメタノールと蒸留水との混合析出溶媒に投入した。得られた樹脂組成物をメタノールと蒸留水とからなる混合溶媒で洗浄し、本実施例の芳香族ポリアミド樹脂を得た。収率は91%であり、固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.60dl/g（硫酸、30℃）であった。

【0055】（実施例9）実施例8で合成した芳香族ポリアミド樹脂1gに、メタノール19gを加えて、樹脂含有量が5重量%である透明な、本実施例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

（実施例10）実施例8で合成した芳香族ポリアミド樹脂2gに、エタノール18gを加えて、樹脂含有量が10重量%である透明な、本実施例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

（実施例11）実施例8で合成した芳香族ポリアミド樹脂3gに、プロパノール17gを加えて、樹脂含有量が15重量%である透明な、本実施例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

（実施例12）実施例8で合成した芳香族ポリアミド樹脂4gに、メタノール8g、およびテトラヒドロフラン8gを加えて、樹脂含有量が20重量%である透明な、本実施例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

（実施例13）実施例8で合成した芳香族ポリアミド樹脂2gに、メタノール9g、およびクロロホルム9gを加えて、樹脂含有量が10重量%である透明な、本実施

例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

（実施例14）実施例8で合成した芳香族ポリアミド樹脂2gに、メタノール9g、およびベンゼン9gを加えて、樹脂含有量が10重量%である透明な、本実施例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

【0056】（実施例15）メカニカルスターラー、玉入り冷却器、塩化カルシウム管、および窒素導入管を取り付けた200mlの三口丸底フラスコに、5-ヒドロキシイソフタル酸3.280g（28ミリモル）、イソフタル酸0.332g（2ミリモル）、3、3'、5、5'-テトラエチル-4、4'-ジアミノジフェニルメタン6.209g（20ミリモル）、塩化カルシウム2.02g、塩化リチウム0.66g、N-メチル-2-ピロリドン120ml、ピリジン6ml、亜硝酸トリフェニル12.41g（40ミリモル）を入れ、窒素雰囲気下120℃で4時間攪拌した。攪拌後、室温まで冷却した反応溶液をメタノールと蒸留水との混合析出溶媒に投入した。得られた樹脂組成物をメタノールと蒸留水とからなる混合溶媒で洗浄し、本実施例の芳香族ポリアミド樹脂を得た。収率は89%であり、固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.58dl/g（硫酸、30℃）であった。

【0057】（実施例16）実施例14で合成した芳香族ポリアミド樹脂0.2gに、メタノール9.8gを加えて、樹脂含有量が2重量%である透明な、本実施例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

（実施例17）実施例14で合成した芳香族ポリアミド樹脂0.2gに、エタノール9.8gを加えて、樹脂含有量が2重量%である透明な、本実施例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

（実施例18）実施例14で合成した芳香族ポリアミド樹脂0.5gに、プロパノール9.5gを加えて、樹脂含有量が5重量%である透明な、本実施例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

（実施例19）実施例14で合成した芳香族ポリアミド

樹脂0.6gに、メタノール4.7g、およびテトラヒドロフラン4.7gを加えて、樹脂含有量が6重量%である透明な、本実施例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

【実施例20】実施例14で合成した芳香族ポリアミド樹脂0.6gに、メタノール4.7g、およびクロロホルム4.7gを加えて、樹脂含有量が6重量%である透明な、本実施例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

【実施例21】実施例14で合成した芳香族ポリアミド樹脂0.6gに、メタノール4.7g、およびベンゼン4.7gを加えて、樹脂含有量が6重量%である透明な、本実施例に係る組成物を得た。本実施例の組成物は、溶媒中に芳香族ポリアミド樹脂が完全に溶解した。

【0058】（実施例22）実施例10で調製した溶液組成物10gを、20cm×20cmのガラス板に塗布し、40℃、60℃、80℃、100℃でそれぞれ1時間づつ加熱乾燥し、厚さ約30ミクロンの均一な被膜を得た。この被膜は透明であった。セロハンテープによるタック試験により、ガラス板に対して被膜は優れた接着性を有していることが確認された。

（実施例23）実施例10で調製した溶液組成物10gを、20cm×20cmのポリイミドフィルム（Du Pont社製、商品名：カプトン）に塗布し、40℃、60℃、80℃、100℃でそれぞれ1時間づつ加熱乾燥し、厚さ約30ミクロンの均一な被膜を得た。この被膜は透明であった。実施例22と同様に基板とフィルムとの接着性をチェックしたところ、該ポリイミドフィルムに対して優れた接着性を有していることが確認された。

（実施例24）実施例10で調製した溶液組成物10gを、20cm×20cmの銅板に塗布し、40℃、60℃、80℃、100℃でそれぞれ1時間づつ加熱乾燥し、厚さ約30ミクロンの均一な被膜を得た。この被膜は透明であった。実施例22と同様に基板とフィルムとの接着性をチェックしたところ、該銅板に対して優れた接着性を有していることが確認された。

（実施例25）実施例18で調製した溶液組成物10gを、20cm×20cmのポリイミドフィルム（宇部興産製、商品名：ユーベックス）に塗布し、40℃、60℃、80℃、100℃でそれぞれ1時間づつ加熱乾燥し、厚さ約30ミクロンの均一な被膜を得た。この被膜は透明であった。実施例22と同様に基板とフィルムとの接着性をチェックしたところ、該ポリイミドフィルムに対して優れた接着性を有していることが確認された。

【0059】（比較例3）メカニカルスターラー、玉入り冷却器、塩化カルシウム管、および窒素導入管を取り付けた200mlの三口丸底フラスコに、5-ヒドロキシイソフタル酸3.642g（20ミリモル）、4、

4'-オキシジアニリン4.005g（20ミリモル）、塩化カルシウム2.02g、塩化リチウム0.66g、N-メチル-2-ピロリドン120ml、ピリジン6ml、亜硝酸トリフェニル12.41g（40ミリモル）を入れ、窒素雰囲気下120℃で4時間攪拌した。攪拌後、室温まで冷却した反応溶液をメタノールと蒸留水との混合析出溶媒に投入した。得られた樹脂組成物をメタノールと蒸留水とからなる混合溶媒で洗浄し、本合成例の芳香族ポリアミド樹脂を得た。収率は92%であり、固有粘度 $\eta_{inh}$ は0.61dl/g（硫酸、30℃）であった。得られたポリマーを種々の溶媒に添加した。その結果、N、N-ジメチルアセトアミド、およびN-メチル-2-ピロリドンには可溶であるが、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、メタノール、アセトン、ベンゼン、およびこれらの混合溶媒には不溶であることが確認された。

【0060】本実施例の芳香族ポリアミド共重合体は、その分子構造中にフェノール性水酸基を備えているため、反応性に富んでいる。また、上記一般式（1）、

（2）におけるR、R'の全てがアルキル基またはエチル基なので、工業的に使用される汎用溶媒に可溶である。このため、他の樹脂とのブレンド、アロイ化、さらには分子複合化を容易に行える。したがって、本実施例の芳香族ポリアミド共重合体は、従来の芳香族ポリアミド樹脂の応用範囲を超えた有用性に満たす樹脂となる。

【0061】本実施例の芳香族ポリアミド組成物は、アルコール系溶媒、およびその他の汎用溶媒に芳香族ポリアミド共重合体が良好に溶解しているため、目的に応じた多様に成形することができ、加工性に優れている。

【0062】本実施例の芳香族ポリアミド共重合体の製造方法は、末端アミノアリール基のオルト位に4個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物と、5-ヒドロキシイソフタル酸とを、亜硝酸エステルとピリジンとの存在下で重縮合させることを特徴とする製造方法であるので、上記構造を有する芳香族ポリアミド共重合体を得ることができた。

【0063】本実施例の被膜は上記本実施例の組成物を含有してなるものであり、ガラス、ポリイミド、銅板からなる基板に塗布し、乾燥させて製造することができる。本実施例の被膜は、それら基板に対する接着性に優れていた。

【0064】

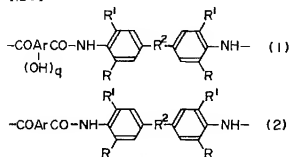
【発明の効果】本発明の芳香族ポリアミド共重合体は、末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物からなる下記一般式（1）で示される繰り返し構造単位5〜100モル%と、末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミンからなる下記一般式（2）で示される繰り返し構造単位0〜95モル%とが、不規則に結合してなる固有粘度が0.1〜4.0

21

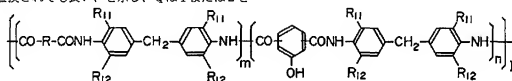
d 1 / g である芳香族ポリアミド共重合体である。

【0065】

【化5】



【0066】（ただし、上記一般式中、Arは2価の芳香族基を示し、R、R<sup>1</sup>は、Hまたは炭素数1から4までのアルキル基、ただし同時にHである事は無い、を示し、R<sup>1</sup>は炭素数1から3のアルキレン基、ただしフッ素原子で置換されても良い、を示し、qは1または2を



(3)

【0069】（ただし、上記一般式（3）中、Rは2価の有機基を示し、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>はメチル基、エチル基、イソプロピル基からなるグループから選択される基を示し、mとnとはm+n=1、0≤m≤0.1、という関係を満たし、1は10≤1≤100.000という関係を満たす。）上記一般式（3）で示される芳香族ポリアミド共重合体は、従来の芳香族ポリアミド樹脂の優れた特性を失うことなく、諸低沸点汎用溶媒を使用して、容易に被膜形成することができる。さらに、加熱することなく、他成分と容易に混合させることもできる。

【0070】本発明の芳香族ポリアミド組成物は、上記一般式（3）で示される芳香族ポリアミド共重合体と、アルコール系溶媒とを含有している。本発明の組成物は、アルコール系溶媒に芳香族ポリアミド共重合体が良好に溶解しているため、目的に応じた多様に成形することができ、加工性に優れている。

【0071】本発明の芳香族ポリアミド共重合体の製造方法は、末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物と、フ

22

示す）上記構造からなる本発明の芳香族ポリアミド共重合体は、その分子構造中にフェノール性水酸基を備えているため、反応性に富んでいる。このため、他の樹脂とのブレンド、アロイ化、さらには分子複合化を容易に行える。また、上記一般式（1）、（2）におけるR、R<sup>1</sup>の少なくとも一個が炭素数が1から4までのアルキル基なので、工業的に使用される汎用溶剤に可溶である。したがって、本発明の芳香族ポリアミド共重合体は、従来の芳香族ポリアミド樹脂の応用範囲を越えた有用性に満ちた樹脂となる。

【0067】本発明の芳香族ポリアミド組成物は、下記一般式（3）で示される芳香族ポリアミドと、アルコール系溶媒を主成分とする溶媒とから構成されることを特徴とする組成物である。

【0068】

【化6】

フェノール性水酸基を有するジカルボン酸とを、亜燐酸エステルとピリジン誘導体との存在下で重縮合させることを特徴とする製造方法である。亜燐酸エステルとピリジン誘導体との存在下で重縮合させるので、官能基であるフェノール性水酸基を保護することなしに、さらにフェノール性水酸基と他の反応基、例えばカルボキシ基やアミノ基との反応を起こすことなしに、先に示したような構造の規制された芳香族ポリアミド共重合体を容易に製造できる。さらに、重縮合に際して高温を必要としないというさらなる利点も有する。また、本発明の反応性ポリアミド共重合体の製造方法によれば、他のポリマーとの相溶性が良く、取扱性が優れているばかりでなく、高い耐熱性、接着性、成膜性を有するため、利用範囲が広い芳香族ポリアミド共重合体を提供することができる。

【0072】本発明の被膜は、上記本発明の組成物を含有してなることを特徴とするので、芳香族ポリアミド共重合体の優れた特性を有している。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>4</sup>  
C08K 5/10  
5/16

識別記号  
KKV  
KKX

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

5/20	
5/32	KKY
C 0 8 L 77/06	KKX
C 0 9 D 177/10	PLS